





METHOD FOR HIGH-PRESSURE POLYMERIZATION OF 1,1-DIFLUOROETHYLENE

Patent number: JP2002145909
Publication date: 2002-05-22
Inventor: THIERRY SENANGE
Applicant: ATOFINA
Classification:
 - international: C08F2/02; C08F4/34; C08F4/44; C08F4/80; C08F14/22
 - european:
Application number: JP20010293927 20010926
Priority number(s): FR20000012191 20000926

Also published as:

 EP1191042 (A1)
 US6723812 (B2)
 US2002123585 (A1)
 JP2004083919 (A)

Report a data error here

Abstract of JP2002145909

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a continuous process for producing a polyvinylidene fluoride (PVDF) homopolymer or copolymer, wherein the comonomer is chosen from compounds each containing a vinyl group capable of being opened by the action of free radicals in order to polymerize, and which contains, directly attached to this vinyl group, at least one fluorine atom, a fluoroalkyl group or a fluoroalkoxy group. **SOLUTION:** This method for the high-pressure polymerization of 1,1- difluoroethylene (VF2) comprises the following steps: (a) a flow of VF2, of optional comonomer and of radical initiator is introduced into a reactor maintained at a pressure of between 300 bar and 3,000 bar; (b) a flow of reaction mixture is removed from the reactor for the step (a) and introduced into a separator; (c) molten PVDF is recovered in the separator and purged continuously; (c1) the flow of PVDF from the step (c) is optionally introduced into a device to place it in the form of granules; and (d) VF2 and the optional comonomer are recovered in the separator and recycled into the step (a); wherein, the respective oxygen contents of the VF2 introduced in the step (a) and the remaining VF2 recycled are ≤ 5 ppm, preferably ≤ 1 ppm, more preferably 0.1-0.8 ppm.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-145909
(P2002-145909A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 8 F 2/02		C 0 8 F 2/02	4 J 0 1 1
4/34		4/34	4 J 0 1 5
4/44		4/44	4 J 1 0 0
4/80		4/80	
14/22		14/22	
審査請求 有 請求項の数31 O L 外国語出願 (全 30 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-293927(P2001-293927)
(22) 出願日 平成13年9月26日 (2001.9.26)
(31) 優先権主張番号 0 0 1 2 1 9 1
(32) 優先日 平成12年9月26日 (2000.9.26)
(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 591004685
アトフィナ
フランス国 92800 ビュトー クール
ミシュレ 4-8
(72) 発明者 ティエリ セナンジェ
フランス国 57700 アヤーンジュ シテ
ベルヴェ 152
(74) 代理人 100092277
弁理士 越場 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 1-ジフルオロエチレンの高圧重合方法

(57) 【要約】

【課題】 フリーラジカルの作用で開いて重合可能なビニル基を含む化合物からモノマーが選択され、このモノマーは上記のビニル基に直接結合された少なくとも一つのフッ素原子、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を有するP V D F のホモポリマーまたはコポリマーの連続製造方法。

【解決手段】 (a) V F 2 と、任意成分のモノマーと、ラジカル開始剤とを300ル～3000バールの圧力に維持された反応器に導入し、(b)反応混合物を(a)段階の反応器から取り出して分離器へ導入し、(c)溶解したP V D F を分離器に回収し、連続的に取り出し、(c-1)必要な場合には(c)段階からのP V D F 流を顆粒化装置に導入し、(d) V F 2 と任意成分のモノマーを分離器で回収し(a)段階に再循環させる。(a)段階で導入するV F 2 および再循環される残留V F 2 の酸素含有率は5 p p m以下、好ましくは1 p p m以下、さらに好ましくは0.1～0.8 p p mにする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (a) ~ (d) を特徴とする、フリーラジカル作用によって開いて重合可能なビニル基を含む化合物の中からモノマーが選択され、このモノマーは上記ビニル基に直接結合された少なくとも一つのフッ素原子、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を含む、PVDF のホモポリマーまたはコポリマーの連続製造方法：

(a) VF₂ と、必要に応じて用いられるモノマーと、ラジカル開始剤とを 300 ~ 3000 バールの圧力に維持された反応器中に導入し、反応器は主として VF₂ と、必要に応じて用いられるモノマーと、PVDF とを含んでおり、(b) 反応混合物流を (a) 段階の反応器から取り出して分離器へ導入し、(c) 分離器で溶解した PVDF を回収し、連続的に排出し、(c1) 必要な場合には (c) 段階からの PVDF 流を顆粒化装置へ導入し、(d) 分離器で VF₂ および必要に応じて用いられるモノマーを回収し、(a) 段階へ再循環させる。

【請求項 2】 モノマーの比率が 0 ~ 50 重量%である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 圧力が 1500 ~ 2500 バールである請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 ラジカル開始剤が tert-ブチルペルビレートである請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】 開始剤の流量が新しい VF₂ の全部または新しい VF₂ と新しいモノマーとの全体の 2 ~ 100 ppm (重量) である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】 反応器の温度を 50 °C ~ 300 °C にする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】 温度を 90 °C ~ 220 °C にする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 流れを良くする化合物を反応器中のフルオロモノマーおよび PVDF の重量に対して 0 ~ 10 重量%の量で反応器中または反応器出口に添加する請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】 新しい VF₂ と必要に応じて用いるモノマーとを (a) 段階で導入する前に脱酸素する追加の段階を含み、この段階では新しい VF₂ および必要に応じて用いるモノマーを (i) 十分な量の活性サイトが元素周期律表の第 8 ~ 11 族元素である触媒と (ii) 所望の酸素含有率を得るのに十分な時間だけ接触させる請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】 VF₂ およびフリーラジカル作用で開いて重合可能なビニル基を有し且つこのビニル基に直接結合した少なくとも一つのフッ素原子、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を有するモノマーの中から選択される少なくとも一種のフルオロモノマーの

流れを脱酸素する方法であって、フルオロモノマーの流れを (i) 十分な量の活性サイトが元素周期律表の 8 ~ 11 族元素である触媒と (ii) 所望の酸素含有率を得るのに十分な時間だけ接触させることを特徴とする方法。

【請求項 11】 活性サイトの担体がアルミナ、シリカ、ゼオライトおよびアルミノケイ酸塩の中から選択される請求項 9 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】 触媒が 0.05 ~ 5 重量%の活性元素を含む請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】 温度を 0 ~ 200 °C にする請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】 温度を 50 ~ 100 °C にする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】 活性元素が銅またはパラジウムである請求項 9 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】 脱酸素した VF₂ と必要に応じて用いるモノマーとの流れが 5 ppm 以下の酸素を含む請求項 9 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】 酸素含有率が 1 ppm 以下である請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】 酸素含有率が 5 ppm 以下であることを特徴とする、VF₂ およびフリーラジカル作用で開いて重合可能なビニル基を有し且つこのビニル基に直接結合した少なくとも一つのフッ素原子、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を有するモノマーの中から選択される少なくとも一種のフルオロモノマー流。

【請求項 19】 1 ppm 以下の酸素を含む請求項 18 に記載のフルオロモノマー流。

【請求項 20】 ASTM D-1238 に従って 230 °C、5 kg の荷重下で測定したメルトフローインデックスが 50 g/10 分以上である 0 ~ 50 重量%のモノマーを含む PVDF。

【請求項 21】 ASTM D-1238 に従って 230 °C、5 kg の荷重下で測定したメルトフローインデックスが 100 g/10 分以上である必要に応じて 0 ~ 50 % のモノマーを含む PVDF。

【請求項 22】 ASTM D-1238 に従って 230 °C、5 kg の荷重下で測定したメルトフローインデックスが 200 g/10 分以上である 0 ~ 50 % のモノマーを含む PVDF。

【請求項 23】 ASTM D-1238 に従って 230 °C、5 kg の荷重下で測定したメルトフローインデックスが 400 g/10 分以上である 0 ~ 50 % のモノマーを含む PVDF。

【請求項 24】 フッ素 NMR で測定した不良率が 6 % 以上である PVDF のホモポリマー。

【請求項 25】 フッ素 NMR で測定した不良率が 7 % 以上である PVDF のホモポリマー。

【請求項 26】 弾性率 (ASTM D-1708 に従って 23 °C で測定) が 1020 ~ 650 MPa である P

VDFのホモポリマー。

【請求項27】 弾性率（ASTM D-1708に従って23℃で測定）が1000MPa以下である請求項26に記載のPVDFのホモポリマー。

【請求項28】 弾性率（ASTM D-1708に従って23℃で測定）が900MPa以下である請求項26に記載のPVDFのホモポリマー。

【請求項29】 弾性率（ASTM D-1708に従って23℃で測定）が800MPa以下である請求項26に記載のPVDFのホモポリマー。

【請求項30】 弾性率（ASTM D-1708に従って23℃で測定）が700MPa以下である請求項26に記載のPVDFのホモポリマー。

【請求項31】 Mw/Mn比が1.5～1.9であるPVDF。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリフッ化ビニリデン（PVDF）を製造するための1,1-ジフルオロエチレン（VF2）の連続高圧重合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】1,1-ジフルオロエチレンの工業的重合は水性媒体中で乳化液または懸濁液の状態で行われている。これらの重合法は回分法である。乳化重合の場合には生成したPVDFラテックス粒子を安定化させるために重合媒体中に乳化剤を加える必要がある。ポリマーを適当な純度にするためには、この乳化剤は次の段階で除去する必要がある。乳化重合で用いられるいくつかの乳化剤はヘルフルオロ分子である。これらの分子は水性植物群中に蓄積される傾向があることが研究によって分かっている。これらは無害であると考えられているが、生体蓄積の長期的影響に関してはまだ何もわかっていない。

【0003】懸濁重合の場合にはPVDF粒子を安定化させるために保護コロイドを混ぜる。多くの研究室で別のプロセスが研究されている。すなわち、乳化/懸濁重合とは違って、安定化用添加物を用いずに、超臨界CO₂（ScCO₂）中で重合を行う連続法である。この重合ではScCO₂に不溶なPVDFが沈殿し、粉末を形成する。しかし、このプロセスは（乳化重合法の場合とは違って）制御された狭い粒径分布を有する粉末を得ることができないため、粉末をPVDFの顆粒に変えるための粉末処理段階を追加する必要がある。

【0004】微量の過酸化物と圧力作用のみでVF2をPVDFに変える高圧法も存在する。この高圧重合を用いると他のプロセスで挙げた上記の問題を解決することができる。すなわち、（1）この高圧法では安定化用添加物（保護コロイドまたは界面活性剤）が不要であり、（2）粉末処理段階がない。この高圧法の他の利点はS

cCO₂中での連続法よりも生産効率が高い点にある。本発明はこの形式のプロセスに関するものである。

【0005】フランス国特許第1,260,852号には水等の中性反応媒体の存在下または反応媒体の非存在下でVF2を高圧重合する方法が開示されている。その第1形態では、オートクレーブに脱イオン水および脱酸素水を入れ、35gのVF2に対して0.8gの過酸化物の比率で過酸化物とVF2を加える。オートクレーブを閉じて加熱すると圧力は約40～60バールになる。反応時間は約18時間である。次いで、オートクレーブを冷却し、PVDFを回収する。第2形態では第1形態と同様に重合を行うが水を添加しない。圧力と反応時間は同じである。この第2形態は連続操作に適していると記載されている。すなわち、オートクレーブを圧力下にある出発材料のVF2に接続し、ポリマーへの変換が起こるときに新しいVF2をオートクレーブに入れる。変形例では触媒を連続的または回分式に添加する。この従来法はオートクレーブの容積、導入した成分および温度によって生じる高い圧力（自然発生的な圧力）を利用している。重合したVF2を補償するために新しいVF2を注入することによってこの従来法を連続式にすることができるということは、VF2を供給する注入ポンプの圧力によって反応圧力が決まるプロセスとは全く関係がない。VF2の酸素含有率に関しては全く記載がない。

【0006】米国特許第2,435,537号にも上記特許と同様な方法が開示されているが、同じく40部のVF2に対して50部の水の存在下で重合が行われる。圧力は1000バールにすることができる。実施例は全てオートクレーブでの回分式である。このプロセスは連続的に行うこともできると記載されているが、触媒を分散するためと、熱を放散して反応を制御するために水等の不活性媒体を常に用いることが勧められている。酸素が重合に悪影響を与えると述べられているが、VF2の酸素含有率は明確にされておらず、酸素含有率を低下させる手段に関しては記載がない。

【0007】フランス国特許第2,650,593号および第2,689,134号には、VF2とエチレンとのコポリマーまたはVF2とフルオロアクリレートとのコポリマーの高圧合成方法が開示されている。国際出願第WO98/28351号には、超臨界CO₂中（75℃、276バール）でのVF2の連続重合が開示されている。この方法でPVDFコポリマーを製造することができる。実施例では518g/時の流量のCO₂に対してフルオロモノマーの流量を200g/時にしている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者達は、有機溶媒も水も用いず、しかもScCO₂媒体中で行わない、コモノマーがアクリレートではなくフルオロモノマーである、PVDFのホモポリマーまたはコポリマーの連続

製造方法を見出した。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の対象は、下記 (a)～(d) を特徴とする、フリーラジカルの作用によって開いて重合可能なビニル基を有する化合物の中からモノマーが選択され、このモノマーは上記ビニル基に直接結合した少なくとも一つのフッ素原子、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を有する、P V D F のホモポリマーまたはコポリマーの連続製造方法にある：

(a) V F 2 と、必要に応じて用いられるモノマーと、ラジカル開始剤とを300～3000バールの圧力に維持された反応器中に導入し、反応器は主としてV F 2 と、必要に応じて用いられるモノマーと、P V D F とを含んでおり、(b) 反応混合物を (a) 段階の反応器から取り出して分離器へ導入し、(c) 分離器で溶解したP V D F を回収し、連続的に排出し、(c1) 必要な場合には (c) 段階からのP V D F 流を顆粒化装置へ導入し、(d) 分離器でV F 2 および必要に応じて用いられるモノマーを回収し、(a) 段階へ再循環させる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の一つの有利な実施例では、(a) 段階で導入される新しいV F 2 および再循環される残りのV F 2 の酸素含有率が5 p p m以下、好ましくは1 p p m以下、さらに好ましくは0.1～0.8 p p mである。本発明方法は (a) 段階で導入する前に新しいV F 2 を脱酸素する追加の段階を有するのが有利である。この段階はV F 2 の流れを (i) 十分な量の活性サイトが元素の周期律表の8～11族元素である触媒と (ii) 所望の酸素含有率を得るのに十分な時間だけ接触させて行う。

【0011】本発明はさらに、V F 2 の酸素含有率を低下させる処理を行う独立した段階に関するものでもある。この段階はV F 2 を重合または共重合する上記プロセスとは異なるプロセスに先行させて行うのが有利である。この脱酸素化法はV F 2 とモノマーとの混合物にも、V F 2 モノマー単独にも用いることができる。本発明はさらに、酸素含有率が5 p p m以下、好ましくは1 p p m以下、さらに好ましくは0.1～0.8 p p mである、化合物としての、V F 2、V F 2 とモノマーとの混合物またはモノマー単独（またはモノマー混合物）に関するものでもある。本発明はさらに、Mw/Mn比が1.5～1.9であるP V D Fに関するものでもある。

【0012】本発明方法には多くの利点がある：

(1) 水または有機溶媒が存在しない。すなわち、水の再循環/処理や溶媒の再循環を必要としないきれいなプロセスである。

(2) ポリマーから水または溶媒を除去する必要がある

「乾いた」プロセスである。すなわち、エネルギーの点で経済的である。

(3) 界面活性剤やその他の添加物によって汚染されない、ポリマーがより純粋である。

(4) 環境下で生体内に蓄積されることがあるペルフルオロ界面活性剤を全く用いない。すなわち、環境にやさしいプロセスである。

(5) S c C O₂ プロセスとは違って粉末を取扱うことがない。すなわち、サイクロンを取り付ける必要がなく、粉末を捕集して顆粒に変える段階がなく、粉末爆発および静電気の問題がないのでプロセスが単純になる。

(6) S c C O₂ プロセスの場合よりも生産効率が良くなる（実施例1参照）。

【0013】P V D F 中のV F 2 とモノマーの比率、従って、(a) 段階で導入される新しいV F 2 と新しいモノマーの比率は、モノマーの重量比率が0～50%、好ましくは0～30%である。

【0014】モノマーの例としてはフッ化ビニル、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン (C T F E)、1, 2-ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン (T F E)、ヘキサフルオロプロセシレン (H F P)、ペルフルオロ (アルキルビニル) エーテル、例えばペルフルオロ (メチルビニル) エーテル (P M V E)、ペルフルオロ (エチルビニル) エーテル (P E V E) およびペルフルオロ (プロピルビニル) エーテル (P P V E)、ペルフルオロ (1, 3-ジオキソル)、ペルフルオロ (2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソル) (P D D)、化学式： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ （ここで、XはS O₂ F、C O H、C H₂ O H、C H₂ O C NまたはC H₂ O P O₃ H）の化合物、化学式： $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ （ここで、nは1, 2, 3, 4または5である）の化合物、化学式： $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ （ここで、R₁は水素またはF (C F₂)_zであり、zは1, 2, 3または4である）の化合物、化学式： $\text{R}_1\text{OCF}=\text{CH}_2$ （ここで、R₁はF (C F₂)_zであり、zは1, 2, 3または4である）の化合物、ペルフルオロブチルエチレン (P F B E)、3, 3, 3-トリフルオロプロペンおよび2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンが挙げられる。複数のモノマーを用いることもできる。

【0015】反応器には少なくとも90重量%のV F 2 と、必要に応じて用いる一つ（または複数の）のモノマーと、P V D F とが入っている。有機溶媒、水またはS c C O₂ は入っていない。反応器の圧力は500～3000バール、好ましくは1500～2500バールにするのが有利である。反応器の容積は滞留時間が好ましくは1分～1時間になるような容積にする。

【0016】ラジカル開始剤自体は周知である。使用可能なラジカル開始剤にはtert-ブチルペルビバレート、

10

20

30

40

50

ト-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、ジ-ト-ブチルペルオキシド、ト-ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、1, 3-ビス(ト-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、アセチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド、ビス(3, 5, 5-トリメチル)ヘキサノイルペルオキシドおよびメチルエチルケトンペルオキシドがある。この開始剤は溶媒に溶解することができる。溶媒の例としてはヘプタンおよびイソドデカンが挙げられる。

【0017】開始剤の流量は新しいVF₂の流量または新しいVF₂と新しいモノマーとの合計の流量の2~1000ppm(重量)、好ましくは2~100ppm(重量)である。VF₂と必要に応じて用いるモノマーの流量はPVDFの製造を補償するように調節され、温度は反応器の冷却装置によって調節する。開始剤の流量はモノマーをPVDFに交換できるように調節される。温度は50℃~300℃、好ましくは90℃~220℃に維持するのが好ましい。結晶化度を低下させるためには150℃以上の温度で運転する。この点については後で説明する。

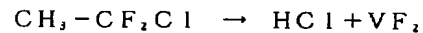
【0018】使用する装置は低密度ポリエチレン(LDPE)の合成をする装置と同じである。オートクレーブおよび管状反応器を用いるプロセスは当業者に周知の「高圧」重合法に含まれる。これら2つの方法では高圧下、一般に100~350MPaで、生成するポリエチレンの熔融温度より高い温度でエチレンをラジカル重合する。管状反応器を用いる方法では管状反応器内で重合する。管状反応器は内径が一般に1~10cmで、長さが一般に0.1~3kmの円筒で、反応混合物は速い線速度、一般に毎秒2mで移動し、反応時間は例えば0.1~5分に行うことができる。

【0019】管状反応器の圧力は例えば200~350MPaに行うことができる。オートクレーブを用いる方法では、単一反応帯域の場合、長さ/直径比が一般に1~25のオートクレーブで重合する。複数の反応帯域を有し、反応混合物を長手方向へ流す場合には、各帯域の長さ/直径比は一般に0.5~6にする。オートクレーブ反応器の圧力は例えば100~250MPaに行うことができる。流れを加速させる化合物を反応器またはその出口に添加しても本発明から逸脱するものではない。この生成物は例えば超臨界CO₂に行うことができるが、このこととScCO₂中での重合とは全く関係がない。具体的に言えば、この添加量は反応器に入れたフルオロモノマーとPVDFとの質量に対して0~10重量%である。

【0020】VF₂の酸素含有率に関していうと、酸素が存在するとラジカル重合にかなりの影響がでる可能性があることが一般に知られている。これは乳化重合、懸

濁重合または塊重合かどうか、低圧法(P<500バール)か、高圧法(P>500バール)かに関係ない。具体的には酸素はラジカル重合に関与し、開始剤または重合抑止剤のいずれかの役目をする。O₂の関与する機構についての詳細な説明が必要な場合にはChemical Review, 1991年, 91巻(2), 99~117頁を参照されたい。しかし、どのプロセスでも重合を損なう可能性のある量の酸素がVF₂に含まれていたことは知られていなかった。

10 【0021】例えば、VF₂は1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタンのクラッキングで製造される:



このプロセスでは残留酸素が5ppm以下のVF₂を得ることはできない。このプロセスで得られたVF₂は一般に10~15ppmの酸素を含む。この酸素含有率は重合、特に高圧重合にとってはあまりに高い。従って、VF₂中および必要に応じて用いるモノマー中の残留酸素を除去するための単純で経済的な単一操作を使用するのが望ましい。

20 【0022】用いる触媒は活性サイトが無機の担体上に分散した固体触媒であり、必要に応じて触媒の化学的活性を高める役目をする促進剤をさらに含んでいる。この活性サイトは周期律表の第8~11族に属する元素である。固体触媒は種々の形(円筒、薄片、ビーズ等)をした顆粒の状態である。活性サイトの担体は無機にするのが好ましく、アルミナ、シリカ、ゼオライトまたはアルミノケイ酸塩、あるいは不均一触媒作用で当業者に周知なその他の任意の担体に行うことができる。この触媒は0.05~5重量%の活性元素を含む。

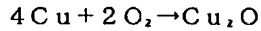
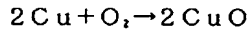
30 【0023】最適な触媒活性を確保するためには担体が多孔質であるのが好ましい。触媒の細孔容積は0.001~1000ml/g、好ましくは0.01~100ml/gである。触媒の比表面積によって、触媒が活性サイトを成分流に曝される能力を評価できる。比表面積はm²/gで表される。活性比表面積は1~10,000m²/g、好ましくは1~1000m²/gである。気体の流量を固体触媒の量に関係付ける量(空間速度として知られる)を定義することができる。この量はNm³/m³/時またはkg/触媒kg/時で表すことができ、

40 0.01~1000kg/kg/時、好ましくは0.1~100kg/kg/時である。

【0024】本発明方法は酸素含有率を100ppmから5ppm以下、好ましくは1ppm以下に下げ、特に30ppmから0.2ppmまたは0.8ppmに下げるのが有用である。このような低い酸素含有率では影響を受けないので、本発明方法は任意の圧力で行うことができる。高圧にする利点はVF₂を触媒と接触させる装置がよりコンパクトになる点にある。通常は入手可能な脱酸素したVF₂に適した圧力を用いる。

50 【0025】温度は0~200℃に行うことができる

が、50～100℃にするのが有利である。元素は銅であるのが好ましい。元素が銅の場合の酸素の除去機構は下記の化学反応式に基づく：



【0026】酸素の除去はモノマーをカートリッジに通すだけでよい。カートリッジに入れる触媒は銅またはパラジウム元素を含む固体触媒にするのが好ましい。工業的規模では処理しなければならないモノマーの流量（容量）が大きくなるので、カートリッジの代わりに容量の大きい装置を用いる。この装置は例えば1本のカラムあるいは直列または並列で運転される2本またはそれ以上の数のカラム組立体にすることができる。カラムを並列に運転する場合は、モノマーの脱酸素を行いながら、別のカラムで触媒の再生段階を行うことができる。

【0027】モノマーを脱酸素するための他の解決策は、脱酸素剤のカートリッジをVF₂の容器に直接組み込むことである。この場合にはモノマーが容器から出る度に脱酸素が半連続式に行われる。この種の触媒は周知であり、研究室のグローブボックスで中性気体（アルゴン、窒素）を処理するのに用いられている。この触媒は例えば酸素に弱い有機金属化合物（例えば有機金属アルミニウム誘導体）を取扱う際に必要である。この触媒は炭素と水素しか含まない気体のモノマー、例えばエチレンまたはプロピレンから痕跡量の酸素を除去するのに用いられる。特に、チーグラー・ナッタ型の触媒を用いてエチレンを重合するには痕跡量の酸素にしたモノマーを用いる必要がある。

【0028】例としてはBASF社から市販のR3-15 T5×3型の触媒が挙げられる。この脱酸素は上記PVDFの高圧製造法だけでなく、他のPVDF製造法でも有用である。

【0029】本発明の主要プロセスに従う高圧重合の場合：1、1-ジフルオロエチレンを塊重合してPVDFを作る方法は高圧重合法であり、重合が不用意に反応器内で起こったり、圧縮段階のポンプ内で早期に起らないようにするために痕跡量の酸素を全て除去する必要がある。特に、意図的に重合媒体に添加される有機ラジカル開始剤と同様に、酸素はラジカル開始剤の役目をする。従って、酸素の存在は重合プロセスの運転およびその安全性を損なうものである。

【0030】例えば、VF₂の塊重合を1850パールで行うときには、7ppm当量の純粋なtert-ブチルペルビバレート（アトフィナから製品コードLUP 11で市販）を注入する必要がある。しかし、モノマーが10ppmの残留酸素を含む場合は、LUP 11の量が54ppmになり、重合に必要とされる量よりもはるかに多くなる。酸素含有率を1ppmの残留酸素に下げると、LUP 11の当量は5.4ppmになる。

【0031】乳化重合の場合：VF₂の乳化重合の場合

には、過剰量の酸素が重合を遅らせ、さらには重合を阻止することがある。複数の試験から20ppm以上の酸素含有率では重合が完全に抑止されることが分かっている。VF₂の重合を過硫酸アンモニウムを用い、乳化状態で行う場合には、鎖末端は開始剤の断片になっている。これらの末端は壊れやすく、加熱すると硫酸を発生し、ポリマーが分解する。同様に、開始剤として過炭酸塩を用いると、分解副生成物としてアルデヒドが生成する。このアルデヒドによって、ポリマーを高温で押出または変換したときに、ポリマーが変色することがある。従って、必要とされる開始剤の量が少なれば少ないほど、乳化重合で作ったPVDFはそれに比例して安定したものになる。すなわち、開始剤をできるだけ用いないようにするためには残留酸素含有率を低下させる必要がある。

【0032】例えば、VF₂を乳化重合する場合には、一般に10kgのPVDFに対して1gの過硫酸カリウムを用いる。これは1gのPVDFに対して7.7×10⁻⁷モルのラジカルアニオンに等しい。モノマーが10ppmの残留酸素を含む場合の理論量は1gのPVDFに対して4.3×10⁻⁷モルのO[•]ラジカル（最終固形分は約40%）になる。抑制機構に拘泥しないが、濃度は量と同じ程度になることが分かる。従って、1ppm以下の残留酸素を含むVF₂を用いることによって得られる利点、特に重合中に添加され、初期の脱気操作を行っていないVF₂の場合の利点は理解できよう。

【0033】本発明の別の観点から、本発明ではメルトフローインデックス（MFI）の高いPVDF（または対応コポリマー）の製造が可能である。特に、乳化重合または懸濁重合ではメルトフローインデックスの高いPVDFを製造するには制限があるということは知られている。

【0034】本発明方法はこのメルトフローインデックスの高い化合物の製造において特に自由度が大きい。「メルトフローインデックス」とは所定温度、所定荷重下で所定時間にダイを通して流れる樹脂の質量を意味する。すなわち、完全に標準化された測定法である。PVDFまたはそのコポリマーの場合には、230℃の温度で直径2.09mmのダイを通して5kgの荷重下で測定する規格を適用する。MFI値が50、100、200さらには400g/10分（ASTM D-1238に準じて230℃/5kg）のPVDFを調製する。

【0035】分子量は反応器に移動剤を注入して制御することができる。低密度ポリエチレンの製造法で広く知られている高効率の移動剤が存在する。これらは不安定な水素原子を含む分子である。例としてはアルコール、アルデヒド、特にプロパナールまたはブタナールあるいはアルカンまたはアルケン、例えばブタン、プロピレン、ヘブタンまたはイソドデカンが挙げられる。上記のメルト

フローインデックスの高いPVDFは被覆剤を作るのに有用である。本発明の他の対象は上記のMF1を有する化合物としての上記PVDFにある。

【0036】結晶化度の低いPVDFは水の存在下での乳化重合または懸濁重合で得られ、必然的に重合限界温度が制限される。この温度は一般に80～100℃である。VF2を150℃以上の温度で重合するのは容易なので、水の無い状態で高圧運転できるのが有利である。この温度ではポリマー鎖に存在する欠陥の数が増え、ポリマーの結晶化度、従って融点にも影響がある。欠陥の数が多くなればなるほど、結晶化度は低下し、融点も低下する。「転位欠陥」とはポリマー鎖に沿った $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CH_2-$ 型の任意の結合を意味する（ $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 型の頭-尾結合に対して頭-頭結合ともよばれる）。欠陥数はフッ素NMRで測定できる。転位欠陥数は一般にパーセンテージで表される。

【0037】転位欠陥率は5～15%、例えば6または7%以上にすることができる。本発明の他の対象はこのような転位欠陥率を有する、化合物としての、PVDF 20のホモポリマーにある。PVDFの結晶化度を測定する別の方法としては融点の測定がある。融点が162℃以下、好ましくは135～162℃のPVDFを容易に得ることができるのが有利である。この温度は例えば155℃、実際には150または145℃以下にすることができる。本発明の他の対象はこのような融点を有する、化合物としての、PVDFのホモポリマーにある。

【0038】PVDFの結晶化度を測定するさらに別の方法としては弾性率の測定がある。極めて有利なことに、高圧下で製造したPVDFの弾性率は低いので、その生成物をカイナフレックス（Kynar Flex、登録商標）（すなわちVF2-HFPコポリマー）の用途で用いることができるようになるということは理解できよう。ASTM D-1708に準じた23℃での弾性率を650～1020MPaにすることができる。例えば、1000、900、800、さらには700MPa以下にすることができる。本発明の他の対象はこのような弾性率を有する、化合物としての、PVDFのホモ*

*ポリマーにある。

【0039】

【実施例】高圧重合の実施例

実施例1

回収分離器と、攪拌器とを備え、サーモスタット制御で180℃に維持された100cm³容の鋼製の単一帯域を有するオートクレーブ反応器で高圧重合を行う。この反応器に直列接続された2つのポンプを用いて1, 1-ジフルオロエチレンを連続的に供給する。先ず最初にこのモノマーを銅触媒を含むカートリッジに通して痕跡量の残留酸素を全て除去する。このモノマーを第1ポンプで50バールから300バールに圧縮して第2ポンプに送り、第2ポンプで300バールから1850バールの圧力を加える。モノマーの流量は4400g/時である。このモノマーの反応器入口での温度は74℃である。酸素濃度計を用いて測定した酸素含有率は0.6ppmである。

【0040】この反応器にさらに、ヘプタンに希釈したtert-ブチルペルビバレート溶液（アトフィナから商標名LUP 11-M-75のイソドデカン溶液として市販されている）を41cm³/時の流量で導入する。次いで、純粋なLUP 11の流量を計算して1.5×10⁻²g/時にする。開始剤の分解によって1, 1-ジフルオロエチレンの重合が開始され、反応混合物が加熱される。そのときの反応混合物の温度は199℃である。続いて、このポリマーを膨張容器内で減圧回収する。回収されたPVDFの質量から重合収率を求めることができる。ASTM D-1238に準じて230℃、5kgの荷重下でメルトインデックス測定装置を用いてメルトフローインデックスを測定する。

【0041】変換率：9.4%

MF1[230℃、5kg]=6g/10分

重合速度R_pを計算することによって、超臨界CO₂中でのプロセスと比較した高圧プロセスの生産効率を評価することができる：

【0042】

【数1】

$$R_p = \frac{\dot{m}_{VF_2} \times \text{変換率}}{V}$$

ここで、 \dot{m}_{VF_2} ：質量で表されるVF₂の流量(g/s)

V：反応器の容量（リットル）

【0043】上記実施例では、

50 【0044】

【数2】

 $V = 0.1$ リットル

$$\frac{\dot{m}}{VF_2} = 4400 \text{ g/h} = 1.22 \text{ g/s}$$

変換率 = 9.4%

 $R_p = 1.15 \text{ g/L s}$

【0045】 ScCO_2 重合の場合の重合速度は国際特許第98/28351号に記載の実施例を基に同一方法で計算できる。例えば、この特許の場合には下記になる：

【0046】

【数3】

 $V = 0.8$ リットル

$$\frac{\dot{m}}{VF_2} = 1.9 \text{ g/分} = 0.032 \text{ g/s}$$

変換率 = 24%

 $R_p = 0.0096 \text{ g/L s}$

【0047】本発明方法は上記特許に記載の方法の120倍も速い。

【0048】実施例2

下記の条件下で実施例1を繰返し、下記結果を得た：

圧力=950バール

1, 1-ジフルオロエチレンの流量=5.5 kg/時

LUP 11の流量= 41×10^{-2} g/時

反応混合物の温度=210℃

変換率=14%

MFI [230℃, 5 kg] = 200 g/10分

融点=161.3℃

【0049】実施例3

下記の条件下で実施例1を繰返し、下記結果を得た：

圧力=1450バール

1, 1-ジフルオロエチレンの流量=5.5 kg/時

LUP 11の流量= 7.4×10^{-2} g/時

反応混合物の温度=195℃

変換率=10.8%

MFI [230℃, 5 kg] = 7 g/10分

融点=158.4℃

【0050】立体除外クロマトグラフィーによって分子量をDMF溶液中で測定する。

 $M_n = 171,000 \text{ g/mol}$ $M_w = 290,000 \text{ g/mol}$ $M_w/M_n = 1.7$

製造されたポリマーの多分散性(1.7)が乳化/懸濁重合で製造された市販のPVDFに通常みられる多分散性(2~3)よりも低いことは理解できよう。この化合物をASTM規格D-1708に従って23℃で評価

し、カイナー(Kynar、登録商標)740グレードと比較した。

【0051】

【表1】

	実施例 3	Kynar 740
限界応力 (MPa)	43	54
限界伸び (%)	9.0	8.3
引張応力 (MPa)	52	47
弾性率 (MPa)	932	1160

【0052】実施例3の化合物は弾性率が低いにもかかわらず、カイナー(Kynar、登録商標)740と同等の機械的特性(特に限界応力)を有することがわかる。カイナー(Kynar、登録商標)740はPVDFのホモポリマーである。

20 【0053】実施例4

下記の条件下で実施例1を繰返し、下記結果を得た：

圧力=1850バール

1, 1-ジフルオロエチレンの流量=4.3 kg/時

反応混合物の温度=189℃

変換率=9.6%

MFI [230℃, 5 kg] = 8 g/10分

融点=158℃

 $M_n = 152,000 \text{ g/mol}$ $M_w = 320,000 \text{ g/mol}$ 30 $M_w/M_n = 2.1$ 【0054】欠陥率(^{19}F NMRで測定)=6.6%

限界応力=46 MPa

限界伸び=8.3%

引張応力=45 MPa

弾性率=1000 MPa

【0055】脱酸素の実施例

1, 1-ジフルオロエチレンを高圧重合反応器に入れ

る。このモノマーは2つの直列な高圧ポンプを用いて2

段階で圧縮する、すなわちポンプ1で40バールから3

40 00バールに、ポンプ2で300バールから1900バールに圧縮して注入される。まず最初に、BASF社からR3-11の名称で市販の銅を主成分とする触媒(触

媒の質量:2000 g)を含む鋼製の円筒形カートリッ

ジ(寸法:長さ630 cm、直径168 cm)に、上記

モノマーを通して痕跡量の残留酸素を全て除去する。こ

の金属カートリッジは触媒を加熱するための電気加熱系

で囲まれている。Hermann Moritz製の酸素濃度計EC180を用いてカートリッジの入口および

出口での残留酸素含有率を測定し、触媒の効力を評価す

50 る。

【0056】実施例5

1, 1-ジフルオロエチレンの流量: 4500 g/時す
なわち2.25 kg/時/触媒のkg、
カートリッジの温度: 22℃
カートリッジの圧力: 40 パール
入口のO₂含有率: 16 ppm
出口のO₂含有率: 15 ppm
【0057】実施例6
1, 1-ジフルオロエチレンの流量: 4500 g/時す*

* なわち2.25 kg/時/触媒のkg
カートリッジの温度: 50℃
カートリッジの圧力: 40 パール
入口のO₂含有率: 16 ppm
出口のO₂含有率: 0.6 ppm
これらの2つの実施例から1, 1-ジフルオロエチレン
の脱酸素を効率的に行うことができ、さらに、カートリ
ッジを加熱することによって触媒の効力を高めることが
できることがわかる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 FA01 FA02 FA04 FA06 FB04
FB08 FB10 FB20
4J015 BA07
4J100 AC23Q AC24P AC25Q AC26Q
AC27Q AC30Q AC31Q AE09Q
BB18Q CA01 CA03 DA04
DA42 DA49 FA03 FA08 FA18
FA28

【外国語明細書】

1. Title of Invention

PROCESS FOR THE HIGH-PRESSURE POLYMERIZATION OF 1,1-DIFLUOROETHYLENE

2. Claims

1 Continuous process for the manufacture of PVDF homopolymer or copolymer, the comonomer being chosen from compounds containing a vinyl group capable of being opened by the action of free radicals in order to polymerize, and which contains, directly attached to this vinyl group, at least one fluorine atom, a fluoroalkyl group or a fluoroalkoxy group in which:

(a) a flow of VF₂, of optional comonomer and of radical initiator is introduced into a reactor maintained at a pressure of between 300 bar and 3000 bar, the reactor containing essentially VF₂, an optional comonomer and PVDF;

(b) a flow of reaction mixture is removed from the reactor for step (a) and introduced into a separator;

(c) molten PVDF is recovered in the separator and purged continuously;

(c1) the flow of PVDF from step (c) is optionally introduced into a device to place it in the form of granules;

(d) VF₂ and optionally comonomer are recovered in the separator and recycled into step (a).

2 Process according to Claim 1, in which the proportion of comonomer is between 0 and 50% by weight.

3 Process according to Claim 1 or 2, in which the pressure is between 1500 bar and 2500 bar.

4 Process according to any one of the preceding claims, in which the radical initiator is tert-butyl perpivalate.

5 Process according to any one of the preceding claims, in which the flow rate of initiator is, by weight, between 2 ppm and 100 ppm of all of the fresh VF₂ or of the fresh VF₂ and the fresh comonomer combined.

6 Process according to any one of the preceding claims, in which the temperature of the reactor is between 50°C and 300°C.

7 Process according to Claim 6, in which the temperature is between 90°C and 220°C.

8 Process according to any one of the preceding claims, in which a product to promote flow is added to the reactor or at the reactor outlet in an amount of from 0 to 10% by weight relative to the mass of fluoro monomers and PVDF contained in the reactor.

9 Process according to any one of the preceding claims, which comprises an additional step consisting in deoxygenating the fresh VF2 and optionally the comonomer before introducing it into step (a), this step consisting in placing the flow of VF2 and of the optional comonomer in contact with (i) a sufficient amount of a catalyst whose active sites are elements belonging to groups 8 to 11 of the Periodic Table of the Elements and (ii) for a time which is sufficient to obtain the desired oxygen content.

10 Process for deoxygenating a flow comprising at least one fluoro monomer chosen from VF2 and those containing a vinyl group capable of being opened by the action of free radicals in order to polymerize and which contains, directly attached to this vinyl group, at least one fluorine atom, a fluoroalkyl group or a fluoroalkoxy group, which consists in placing this flow in contact with (i) a sufficient amount of a catalyst whose active sites are elements belonging to groups 8 to 11 of the Periodic Table of the Elements and (ii) for a period which is sufficient to obtain the desired oxygen content.

11 Process according to Claim 9 or 10, in which the support for the active sites is a mineral chosen from alumina, silica, a zeolite and an aluminosilicate.

12 Process according to Claim 11, in which the catalyst contains between 0.05 and 5% by weight of the active element.

13 Process according to any one of Claims 9 to 12, in which the temperature is between 0 and 200°C.

14 Process according to Claim 13, in which the temperature is between 50°C and 100°C.

15 Process according to any one of Claims 9 to 14, in which the active element is copper or palladium.

16 Process according to any one of Claims 9 to 15, in which the flow of deoxygenated VF₂ and of optional comonomer contains less than 5 ppm of oxygen.

17 Process according to Claim 16, in which the oxygen content is less than 1 ppm.

18 Flow comprising at least one fluoro monomer chosen from VF₂ and those containing a vinyl group capable of being opened by the action of free radicals in order to self polymerize and which contains, directly attached to this vinyl group, at least one fluorine atom, a fluoroalkyl group or a fluoroalkoxy group, this flow containing less than 5 ppm of oxygen.

19 Flow according to Claim 18 containing less than 1 ppm of oxygen.

20 PVDF optionally comprising from 0 to 50% of comonomers with a melt flow index, measured at 230°C under a 5 kg load, of greater than 50 g/10 min according to ASTM D-1238.

21 PVDF optionally comprising from 0 to 50% of comonomers with a melt flow index, measured at 230°C under a 5 kg load, of greater than 100 g/10 min according to ASTM D-1238.

22 PVDF optionally comprising from 0 to 50% of comonomers with a melt flow index, measured at 230°C under a 5 kg load, of greater than 200 g/10 min according to ASTM D-1238.

23. PVDF optionally comprising from 0 to 50% of comonomers with a melt flow index, measured at 230°C under a 5 kg load, of greater than 400 g/10 min according to ASTM D-1238.

24. PVDF homopolymer with a level of defects, measured by fluorine NMR, of greater than 6%.

25. PVDF homopolymer with a level of defects, measured by fluorine NMR, of greater than 7%.

26. PVDF homopolymer with an elastic modulus (at 23°C, according to ASTM D-1708) of between 1020 and 650 MPa.

27. PVDF homopolymer according to Claim 26, with an elastic modulus (at 23°C, according to ASTM D-1708) of less than 1000 MPa.

28. PVDF homopolymer according to Claim 26, with an elastic modulus (at 23°C, according to ASTM D-1708) of less than 900 MPa.

29. PVDF homopolymer according to Claim 26, with an elastic modulus (at 23°C, according to ASTM D-1708) of less than 800 MPa.

30. PVDF homopolymer according to Claim 26, with an elastic modulus (at 23°C, according to ASTM D-1708) of less than 700 MPa.

31. PVDF with an Mw/Mn ratio of between 1.5 and 1.9.

3. Detailed Description of Invention

[Field of the Invention]

The present invention relates to a continuous process for the high-pressure polymerization of 1,1-difluoroethylene (VF2) to give polyvinylidene fluoride (PVDF).

The polymerization of 1,1-difluoroethylene is currently carried out industrially in an aqueous medium either in emulsion or in suspension. This type of polymerization thus corresponds to batchwise processes.

In the case of the emulsion, it is necessary to add emulsifiers to the polymerization medium in order to stabilize the PVDF latex particles formed. The emulsifiers must be removed in a subsequent step in order to ensure that the polymer is in a suitable purity. Furthermore, certain emulsifiers which are used in the emulsion process are perfluoro molecules. Studies have shown that these molecules have a tendency to accumulate in aquatic flora. Although considered as harmless, nothing is as yet known regarding the long-term impact of this bioaccumulation.

In the case of the suspension, protective colloids are incorporated in order to stabilize the PVDF particles.

Another process is currently under investigation in many laboratories. This continuous process differs from emulsion/suspension processes in that it is carried out in supercritical CO₂ (ScCO₂) without stabilizing additive. During the polymerization, the PVDF which is insoluble in the ScCO₂ precipitates and forms a powder. However, it is necessary to add a powder-treatment step in order to convert it into PVDF granules since this type of process does not make it possible to obtain a powder of controlled and narrow particle size (as with the emulsion process).

Finally, a high-pressure process also exists, in which the VF2 is converted into PVDF solely under the effect of pressure and traces of a peroxide. The high-pressure polymerization makes it possible to overcome the problems mentioned in the other processes cited above:

- the process does not require stabilizing additives (protective colloids or surfactants),
- no treatment of the powders.

Another advantage of the high-pressure process is that it offers better production efficiencies than the continuous process in ScCO₂.

The present invention relates to a process of this type.

[The prior art and the technical problem]

Patent FR-A-1 260 852 discloses the polymerization of VF2 under pressure either in the presence of a neutral reaction medium such as water or in the absence of a reaction medium. According to the first form, deionized and deoxygenated water are loaded into an autoclave, followed by a peroxide and

VF₂, the proportion of peroxide being 0.8 g per 35 g of VF₂. The autoclave is closed and heated, the pressure establishes at values of about 40 to 60 bar, and the reaction time is about 18 hours. Next, the autoclave is cooled and PVDF is recovered therefrom. According to the second form, the process is performed as in the first form, but without introducing water, the pressure and the reaction time being the same. It is stated that this second form lends itself to a continuous operation in which the autoclave is connected to a source of VF₂ under pressure such that the fresh VF₂ enters the autoclave when the conversion into polymer takes place. According to a variant, catalyst may be added continuously or in batchwise mode. This prior art is based on a fatal pressure (autogenous pressure) generated by the volume of the autoclave, the reagents loaded in and the temperature. The fact that it can be made continuous by injecting fresh VF₂ to compensate for the VF₂ which is polymerized has nothing to do with a process in which the reaction pressure is determined by the pressure supplied by the VF₂ injection pumps. Nothing is stated regarding the oxygen content of the VF₂.

Patent US-A-2 435 537 discloses a process similar to the previous one but still in the presence of water, 50 parts per 40 parts of VF₂, and the pressure may be 1000 bar. All the examples are in batchwise mode in an autoclave. It is stated that the process may be performed continuously; however, it is recommended always to use an inert medium such as water to disperse the catalyst and control the reaction by dissipating the heat. It is stated that oxygen has a harmful effect on the polymerization, but the oxygen content of VF₂ is not specified and nothing is stated regarding the means for reducing it.

Patents FR-A-2 650 593 and FR-A-2 689 134 disclose processes for the high-pressure synthesis either of copolymers of VF₂ and of ethylene or copolymers of VF₂ and of fluoroacrylates.

Patent WO 98/28351 discloses the continuous polymerization of VF₂ in supercritical CO₂ (75°C - 276 bar). PVDF copolymers may thus be manufactured. In one example, the flow rate of fluoro monomers is 200 g/h for a CO₂ flow rate of 518 g/h.

A continuous process for preparing PVDF homopolymer or copolymer has now been found, the comonomer being a fluoro monomer rather than an acrylate, in which no organic solvent or water is used and which is not in ScCO₂ medium.

[Brief description of the invention]

The invention is a continuous process for the manufacture of PVDF homopolymer or copolymer, the comonomer being chosen from compounds containing a vinyl group capable of being opened by the action of free radicals in order to polymerize, and which contains, directly attached to this vinyl group, at least one fluorine atom, a fluoroalkyl group or a fluoroalkoxy group in which:

(a) a flow of VF₂, of optional comonomer and of radical initiator is introduced into a reactor maintained at a pressure of between 300 bar and 3000 bar, the reactor containing essentially VF₂, an optional comonomer and PVDF;

(b) a flow of reaction mixture is removed from the reactor for step (a) and introduced into a separator;

(c) molten PVDF is recovered in the separator and purged continuously;

(c1) the flow of PVDF from step (c) is optionally introduced into a device to place it in the form of granules;

(d) VF₂ and optionally comonomer are recovered in the separator and recycled into step (a).

According to one advantageous form of the invention, the fresh VF₂, the other portion being recycled, which is introduced into step (a) contains less than 5 ppm of oxygen, preferably less than 1 ppm and better still between 0.1 and 0.8 ppm.

The process of the invention advantageously comprises an additional step consisting in deoxygenating the fresh VF₂ before introducing it into step (a).

This step consists in placing the flow of VF₂ in contact with (i) a sufficient amount of a catalyst whose active sites are elements belonging to groups 8 to 11 of the Periodic Table of the Elements and (ii) for a time which is sufficient to obtain the desired oxygen content.

The invention also relates to this isolated step of treatment of VF₂ to reduce its oxygen content. This step advantageously precedes a process which is different from the preceding one in which the VF₂ is polymerized or copolymerized.

This deoxygenation may also apply to mixtures of VF₂ and of one or more comonomers and also to the VF₂ comonomers alone.

The invention also relates to, as a product, VF2, the mixture of VF2 and of comonomer or the comonomer alone (or mixture of comonomers) containing less than 5 ppm of oxygen, advantageously less than 1 ppm and better still between 0.1 and 0.8 ppm.

The present invention also relates to a PVDF with an Mw/Mn ratio of between 1.5 and 1.9.

The process of the invention has many advantages :

- there is no water or organic solvent: it is a clean process, not requiring the recycling/treatment of water or the recycling of solvent;
- it is a « dry » process not requiring the removal of water or solvent from the polymer: it is less expensive in energy terms;
- the polymer is cleaner since it is not soiled by the presence of surfactants or other additives;
- there is no use of perfluoro surfactants which may bioaccumulate in the environment: the process is environmentally friendly;
- there is no handling of powder as in the ScCO₂ process: this entails a simplification of the process, with no cyclones to be added, no step of uptake of the powder to convert it into granules, no problem of powder explosion and no problem of electrostatics;
- the production efficiencies are better than in the ScCO₂ process (as demonstrated in Example 1).

[Detailed description of the invention]

As regards the proportions of VF2 and of comonomer in the PVDF and thus the proportions of fresh VF2 and of fresh comonomer introduced into step (a), the proportion by weight of comonomer is advantageously between 0 and 50% and preferably between 0 and 30%.

Examples of comonomers which may be mentioned are vinyl fluoride; trifluoroethylene; chlorotrifluoroethylene (CTFE); 1,2-difluoroethylene; tetrafluoroethylene (TFE); hexafluoropropylene (HFP); perfluoro(alkyl vinyl) ethers such as perfluoro(methyl vinyl) ether (PMVE), perfluoro(ethyl vinyl) ether (PEVE) and perfluoro(propyl vinyl) ether (PPVE); perfluoro(1,3-dioxole); perfluoro(2,2-dimethyl-1,3-dioxole) (PDD); the product of formula $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ in which X is SO₂F, CO₂H, CH₂OH, CH₂OCN

or $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$; the product of formula $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$; the product of formula $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ in which n is 1, 2, 3, 4 or 5; the product of formula $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ in which R_1 is hydrogen or $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ and z is 1, 2, 3 or 4; the product of formula $\text{R}_3\text{OCF}=\text{CH}_2$ in which R_3 is $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ and z is 1, 2, 3 or 4; perfluorobutylethylene (PFBE); 3,3,3-trifluoropropene and 2-trifluoromethyl-3,3,3-trifluoro-1-propene. Several comonomers may be used.

The reactor contains at least 90% by weight of VF2, one (or more) optional comonomer and PVDF. There is no organic solvent, water or ScCO_2 .

The reactor pressure is advantageously between 500 and 3000 bar and preferably between 1500 and 2500 bar. The reactor has a volume such that the residence time is advantageously between 1 min and 1 h.

As regards the radical initiator, the product is known per se. Suitable radical initiators which may be used comprise tert-butyl perpivalate, t-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, diisopropylbenzene hydroperoxide, di-t-butyl peroxide, t-butylcumyl peroxide, dicumyl peroxide, 1,3-bis(t-butylperoxyisopropyl)benzene, acetyl peroxide, benzoyl peroxide, isobutyryl peroxide, bis(3,5,5-trimethyl)hexanoyl peroxide and methyl ethyl ketone peroxide. The initiator may be dissolved in a solvent; examples which may be mentioned are heptane and isododecane.

The flow rate of initiator is advantageously between 2 ppm and 1000 ppm by weight relative to the flow rate of fresh VF2 or of the fresh VF2 and fresh comonomer together, and preferably between 2 ppm and 100 ppm.

The flow rate of VF2 and of optional comonomer is adjusted to compensate for the production of PVDF, and the temperature is adjusted by the reactor-cooling system. The flow rate of initiator is adjusted to obtain a conversion of the monomers into PVDF. The temperature is advantageously maintained between 50°C and 300°C and preferably between 90°C and 220°C . The advantage of working at a temperature above 150°C to obtain low crystallinity is explained later.

The apparatus used is the same as that in which the synthesis of low-density polyethylene (LDPE) is carried out. This apparatus is known.

The autoclave and tubular processes both form part of the so-called "high-pressure" polymerization processes and a person skilled in the art immediately knows what it involves. These two processes involve the high-pressure radical-mediated polymerization of ethylene, at pressures generally of

between 100 MPa and 350 MPa and at temperatures above the melting point of the polyethylene being formed. The tubular process involves the polymerization in a tubular reactor. A tubular reactor comprises cylinders whose inside diameter is generally between 1 cm and 10 cm and whose length is generally from 0.1 km to 3 km. In a tubular reactor, the reaction medium is driven at high linear speed, generally of greater than 2 metres per second and short reaction times, which may be, for example, between 0.1 min and 5 min.

The pressure in a tubular reactor may be, for example, between 200 MPa and 350 MPa.

The autoclave process involves polymerization in an autoclave whose length/diameter ratio generally ranges from 1 to 25 in the case of a single-zone reactor. In the case of a multiple-zone reactor, the ratio of the length of each zone to the diameter generally ranges from 0.5 to 6, it being understood that the reaction medium flows in the direction of the length. The pressure in an autoclave reactor may be, for example, between 100 MPa and 250 MPa.

It would not constitute a departure from the context of the invention to add to the reactor or at the outlet a product for promoting flow. By way of example, this product may be supercritical CO₂, but this has nothing to do with a polymerization in ScCO₂. Specifically, the amount added is from about 0 to 10% by weight relative to the mass of fluoro monomers and of PVDF contained in the reactor.

As regards the oxygen content of the VF₂, it is generally known that the presence of oxygen may have an appreciable influence on radical-mediated polymerizations, whether they are carried out in emulsion, suspension or bulk, at low pressure ($P < 500$ bar) or at high pressure ($P > 500$ bar). Specifically, the oxygen participates in the radical-mediated processes and can act either as initiator or as polymerization inhibitor. Reference may be made to *Chemical Reviews* 1991, 91 (2), 99-117 for further details regarding the exact mechanisms involving the O₂ species. However, it was not known that VF₂ contained amounts of oxygen which could impair its polymerization, whichever process is used.

For example, when VF₂ is manufactured by a process of cracking 1-chloro-1,1-difluoroethane:



This process does not make it possible to obtain VF_2 containing less than 5 ppm of residual oxygen. Generally, the VF_2 obtained from this process contains between 10 ppm and 15 ppm of oxygen, which is much too high for polymerization, in particular at high pressure. It is thus desirable to have available a simple and economical single operation for removing the residual oxygen in the VF_2 and possibly in the comonomers.

The catalyst used is a solid catalyst composed of active sites dispersed on a mineral support, optionally containing promoters whose role is to increase the chemical activity of the catalyst. The active sites are elements belonging to groups 8-11 of the Periodic Table.

The solid catalyst is in the form of granules of varied shapes (cylinders, flakes, beads, etc.). The support for the active sites is preferably mineral. It may be alumina, silica, zeolite or aluminosilicate or any other support known to those skilled in the art of heterogeneous catalysis. The catalyst contains between 0.05% and 5% by weight of the active element.

In order to ensure optimum catalytic activity, the support is preferably porous. The catalyst has a pore volume of between 0.001 ml/g and 1000 ml/g, preferably between 0.01 ml/g and 100 ml/g. The specific surface area of the catalyst makes it possible to assess the catalyst's capacity to expose its active sites to the flow of reagents. The specific surface area is expressed in m^2/g ; the active surface area is between 1 m^2/g and 10,000 m^2/g , preferably between 1 m^2/g and 1000 m^2/g .

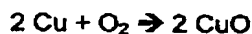
A magnitude, known as the space velocity, may be defined, which relates the flow rate of gas to the amount of solid catalyst. This magnitude may be expressed in $\text{Nm}^3/\text{m}^3/\text{h}$ or in $\text{kg}/\text{kg catalyst}/\text{h}$, and is between 0.01 $\text{kg}/\text{kg}/\text{h}$ and 1000 $\text{kg}/\text{kg}/\text{h}$, preferably between 0.1 $\text{kg}/\text{kg}/\text{h}$ and 100 $\text{kg}/\text{kg}/\text{h}$.

The process is useful for reducing the oxygen content from 100 ppm to less than 5 ppm and advantageously to less than 1 ppm and more particularly from 30 ppm down to 0.2 ppm or 0.8 ppm.

The process may be performed at any pressure, which has no effect on such small contents. The advantage of a high pressure is that the apparatus for placing the VF_2 in contact with the catalyst is more compact. The pressure at which the VF_2 to be deoxygenated is available is usually used.

As regards the temperature, it may be between 0°C and 200°C . However, it is advantageously between 50°C and 100°C .

Preferentially, the element is copper. When the element is copper, the removal of oxygen is based on the following chemical equations:



The removal of oxygen is carried out by simply passing the monomer(s) through a cartridge. The catalyst contained in the cartridge is preferably a solid catalyst containing the elements copper or palladium. On the industrial scale, given the larger flow rates by volume of monomer which it is necessary to treat, the cartridge is replaced with apparatus of larger volume. This may be, for example, a column or an assembly of two or more columns functioning in series or in parallel. If the columns function in parallel, a step of catalyst regeneration may take place while another column carries out the deoxygenation of the monomer.

Another solution for deoxygenating the monomer consists in combining with the VF₂ container a deoxygenating cartridge directly linked to the container. The deoxygenation thus takes place in semi-continuous mode each time the monomer is removed from the container.

This type of catalyst is already known and is used to treat the neutral gases (argon, nitrogen) of laboratory glove boxes. This is necessary, for example, for the handling of organometallic compounds which are oxygen-sensitive (for example organometallic aluminum derivatives). These catalysts are also used to remove the traces of oxygen from gaseous monomers containing only carbon and hydrogen, for example ethylene or propylene. Specifically, in order to polymerize ethylene efficiently using catalysts of Ziegler-Natta type, it is necessary to have available monomers containing minute traces of oxygen.

The catalyst of the type R3-15 T5x3 sold by BASF® may be mentioned for example.

This deoxygenation is useful in the high-pressure PVDF preparation process described above, but also in the other PVDF preparation processes.

Case of the high-pressure polymerization according to the main process of the present invention:

The bulk polymerization of 1,1-difluoroethylene to give PVDF is a polymerization carried out at high pressure, and requires the removal of all

traces of oxygen from the fluoro monomer in order to avoid an untimely polymerization in the reactor or even in the pumps during the compression phase. Specifically, the oxygen may act as radical initiator in the same way as the organic radical initiators which are intentionally added to the polymerization medium. The presence of oxygen thus impairs the working of the process and also its safety.

For example, when the bulk polymerization of VF_2 is carried out at 1850 bar, it is necessary to inject the equivalent of 7 ppm of pure tert-butyl perpivalate (sold under the reference code LUP 11 by Atofina). However, if the monomer contains 10 ppm of residual oxygen, this is equivalent to an amount of LUP 11 of 54 ppm, i.e. much more than is required to carry out the polymerization. If the oxygen content is lowered to 1 ppm of residual oxygen, the equivalent amount of LUP 11 is 5.4 ppm.

Case of the emulsion polymerization

In the case of the emulsion polymerization of VF_2 , an excessive amount of oxygen may retard the polymerization or even prevent it from taking place. Tests have shown that at and above an oxygen content of 20 ppm, the polymerization is totally inhibited.

When the polymerization of VF_2 takes place in emulsion with initiation with ammonium persulphate, chain ends are terminated with fragments of the initiator. These ends are fragile and on heating give sulphuric acid which degrades the polymer. Similarly, the use of percarbonates as initiators leads to the formation of aldehydes as decomposition by-products. These aldehydes may give rise to colorations of the polymer when this polymer is extruded or converted at high temperature. Consequently, PVDF prepared in emulsion is proportionately more stable the lower the amount of initiator required. There is thus a need to reduce the residual oxygen content in order to use as little initiator as possible.

For example, when the emulsion polymerization of VF_2 is carried out, 1 g of potassium persulphate per 10 kg of PVDF is frequently used, which is equivalent to 7.7×10^{-7} mol of radical anions per gram of PVDF. Now, if the monomer contains 10 ppm of residual oxygen, this is equivalent to a theoretical amount of 4.3×10^{-7} mol of O° radicals per gram of PVDF (for a final solids

content of about 40%). Without prejudging the inhibition mechanism, it is found that the concentrations are of the same order of magnitude. The potential advantage of having a VF2 containing an amount of residual oxygen of less than 1 ppm, especially for the VF2 added during the polymerization and which does not undergo the initial degassing procedure, may thus be appreciated.

As regards PVDF of high melt flow index, another aspect of the invention relates to the possibility of obtaining PVDFs (or corresponding copolymers) of high melt flow index (MFI). Specifically, it is known that there is a limit to the production of PVDF of high melt flow index by emulsion or suspension processes.

The process disclosed in the present invention is particularly flexible as regards the production of these products of high melt flow index. The expression "melt flow index" means the mass of resin flowing through a die in a given time, at a given temperature and under a given weight. It is thus a fully standardized measurement. In the case of PVDF or its copolymers, the following standard is applied: the measurement is carried out at 230°C, under a 5 kg load, through a die 2.09 mm in diameter. PVDFs with an MFI value of greater than 50, 100, 200 or even 400 g/10 min (at 230°C/5 kg according to ASTM D-1238) are prepared.

The molecular masses are controlled by injecting transfer agents into the reactor. The same transfer agents as for the production of polyethylene may be used. Highly efficient transfer agents exist, which are well known in the processes for producing low-density polyethylene. They are molecules containing labile hydrogen atoms. Mention may be made, for example, of alcohols, aldehydes, in particular propanal or butanal, or even alkanes or alkenes, for example butane, propylene, heptane or isododecane.

These PVDFs of high melt flow index are useful for making coatings. The present invention also relates to, as products, these PVDFs having these MFIs.

As regards PVDF of low crystallinity, the emulsion or suspension processes are carried out in the presence of water, which necessarily limits the polymerization limit temperature. This is generally between 80°C and 100°C. It is an advantage to be able to work at high pressure, without water, since it is easy to polymerize VF2 at temperatures above 150°C. At these temperatures, the number of defects present in the polymer chains increases, which has an

effect on the crystallinity of the polymer and thus also on its melting point. The larger the number of defects, the more the crystallinity decreases and the more the melting point decreases.

The expression "inversion defect" means any combination of the type $-\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2-$ along the polymer chain (this also being known as the head-head combination as opposed to the head-tail combination of the type $-\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2-$). The number of defects may be measured by the fluorine NMR. The number of inversion defects is thus generally given as a percentage.

The level of inversion defects may be between 5% and 15% and for example greater than 6 or 7%. The present invention also concerns, as products, these PVDF homopolymers having these levels of inversion defects.

Another way of measuring the crystallinity of the PVDF is to measure the melting point. It is thus an advantage to be able easily to obtain PVDFs with a melting point of less than 162°C and advantageously between 162 and 135°C .

This temperature may be for example 155°C , indeed less than 150 or 145°C . The present invention also concerns, as products, these PVDFs with these melting points.

Another way of measuring the crystallinity of the PVDF is to measure the elastic modulus. In an entirely advantageous manner, it has been noted that the PVDFs prepared under high pressure had low moduli, giving rise to the possibility of using these products in Kynar Flex® applications (that is to say VF2-HFP copolymers). The elastic modulus at 23°C according to ASTM D-1708 may be of between 1020 and 650 MPa. The modulus may be for example less than 1000 , 900 , 800 or even 700 MPa. The present invention also concerns, as products, these PVDF homopolymers with these elastic moduli.

[Examples]

High-pressure polymerization examples.

Example 1

The high-pressure polymerization is carried out in a 100 cm^3 steel single-zone autoclave reactor equipped with a collecting separator and a stirrer, and thermostatically maintained at 180°C . The reactor is fed continuously with 1,1-difluoroethylene with the aid of two pumps connected in series. The monomer first passes through a cartridge containing a copper catalyst in order

to remove all trace of residual oxygen. The 1st pump compresses the monomer from 50 bar to 300 bar and feeds the second pump which brings the pressure from 300 bar to 1850 bar. The flow rate of the monomer is 4400 g/h. Its temperature at the reactor inlet is 74°C. Its oxygen content, measured using an oxymeter, is 0.6 ppm.

A solution of tert-butyl perpivalate (sold as a solution in isododecane by Atofina under the brand name LUP 11-M-75) diluted in heptane is also introduced into the reactor at a flow rate of 41 cm³/h. The flow rate of pure LUP 11 is then, after calculation, 1.5×10^{-2} g/h.

On decomposing, the initiator initiates the polymerization of the 1,1-difluoroethylene, which heats up the reaction mixture. The temperature in the reaction mixture is then 199°C. The polymer is subsequently recovered by decompression in expansion vessels. The mass of PVDF recovered makes it possible to determine the polymerization yield. The melt index is measured using a melt indexer at 230°C under a 5 kg load according to ASTM D-1238.

conversion: 9.4%

MFI [230°C; 5 kg] = 6 g/10 min

The improved production efficiency of the high-pressure process compared with the process in supercritical CO₂ may be appreciated by calculating the polymerization rate R_p :

$$R_p = \frac{\dot{m}_{VF_2} \times \text{conversion}}{V}$$

with \dot{m}_{VF_2} : flow rate by mass of VF₂ in g/s

V: volume of the reactor (litres)

For our example:

V = 0.1 litre

$\dot{m}_{VF_2} = 4400 \text{ g/h} = 1.22 \text{ g/s}$

conversion = 9.4%

$$R_p = 1.15 \text{ g/L s}$$

In the case of the polymerization in ScCO_2 , the polymerization rate may be calculated in an identical manner on the basis of the examples given in patent WO 98/28351. For example, this gives:

$$V = 0.8 \text{ litre}$$

$$\dot{m}_{\text{VF}_2} = 1.9 \text{ g/min} = 0.032 \text{ g/s}$$

$$\text{conversion} = 24\%$$

$$R_p = 0.0096 \text{ g/L s}$$

The process disclosed in this patent is thus 120 times as fast as the process disclosed in the patent mentioned above.

Example 2

Example 1 is repeated under the following conditions:

pressure = 950 bar

flow rate of 1,1-difluoroethylene = 5.5 kg/h

flow rate of LUP 11 = 41×10^{-2} g/h

temperature of the reaction mixture = 210°C

conversion = 14%

MFI [230°C; 5 kg] = 200 g/10 min

melting point = 161.3°C

Example 3

Example 1 is repeated under the following conditions:

pressure = 1450 bar

flow rate of 1,1-difluoroethylene = 5.5 kg/h

flow rate of LUP 11 = 7.4×10^{-2} g/h

temperature of the reaction mixture = 195°C

conversion = 10.8%

MFI [230°C; 5 kg] = 7 g/ 10 min

melting point = 158.4°C

The molecular masses are determined by steric exclusion chromatography in solution in DMF.

Mn = 171,000 g/mol

Mw = 290,000 g/mol

Mw/Mn = 1.7

It will be noted that the polydispersity (1.7) of the polymer produced is lower than that which is generally encountered in the PVDFs commercially available (2-3 instead) and which are produced by emulsion/suspension.

The product was evaluated at 23°C according to ASTM standard D-1708 and compared with the Kynar® 740 grade:

Table 1		
	Example 3	Kynar 740
threshold stress (MPa)	43	54
threshold elongation (%)	9.0	8.3
tensile stress (MPa)	52	47
elastic modulus (MPa)	932	1160

It is found that, despite a smaller modulus, the product of Example 3 has mechanical properties (in particular threshold stress) that are comparable with Kynar 740. Kynar® 740 is a PVDF homopolymer.

Example 4

Example 1 is repeated with the following conditions:

pressure = 1850 bar

flow rate of 1,1-difluoroethylene = 4.3 kg/h

temperature of the reaction mixture = 189°C

conversion = 9.6%

MFI [230°C; 5 kg] = 8 g/ 10 min

melting point = 158°C

Mn = 152,000 g/mol

Mw = 320,000 g/mol

Mw/Mn = 2.1

level of defects (measured by ^{18}F NMR) = 6.6%

threshold stress = 46 MPa

threshold elongation = 8.3%

tensile stress = 45 MPa

modulus = 1000 MPa

Examples of deoxygenation

The 1,1-difluoroethylene used feeds a high-pressure polymerization reactor. The monomer is pumped using two high-pressure pumps in series which compress the monomer in two steps: pump 1 from 40 bar to 300 bar, pump 2 from 300 bar to 1900 bar.

The monomer first passes through a cylindrical steel cartridge (dimensions: length 630 cm, diameter 168 cm) containing a copper-based catalyst sold by BASF under the brand name R 3-11 (mass of catalyst: 2000 g). The metal cartridge is surrounded by an electrical system for heating the catalyst. The residual oxygen content at the cartridge inlet and outlet is measured using an EC180 oxymeter from Hermann Moritz, to assess the efficacy of the catalyst.

Example 5

flow rate of 1,1-difluoroethylene: 4500 g/h, i.e. 2.25 kg/h/kg of catalyst

temperature of the cartridge: 22°C

pressure in the cartridge: 40 bar

inlet O₂ content: 16 ppm

outlet O₂ content: 15 ppm

Example 6

flow rate of 1,1-difluoroethylene: 4500 g/h, i.e. 2.25 kg/h/kg of catalyst

temperature of the cartridge: 50°C

pressure in the cartridge: 40 bar

inlet O₂ content: 16 ppm

outlet O₂ content: 0.6 ppm

These two examples show that the deoxygenation of 1,1-difluoroethylene can be carried out efficiently and that the efficacy of the catalyst is improved by heating the cartridge.

1. Abstract

The invention is a continuous process for the manufacture of PVDF homopolymer or copolymer, the comonomer being chosen from compounds containing a vinyl group capable of being opened by the action of free radicals in order to polymerize, and which contains, directly attached to this vinyl group, at least one fluorine atom, a fluoroalkyl group or a fluoroalkoxy group in which:

(a) a flow of VF₂, of optional comonomer and of radical initiator is introduced into a reactor maintained at a pressure of between 300 bar and 3000 bar, the reactor containing essentially VF₂, an optional comonomer and PVDF;

(b) a flow of reaction mixture is removed from the reactor for step (a) and introduced into a separator;

(c) molten PVDF is recovered in the separator and purged continuously;

(c1) the flow of PVDF from step (c) is optionally introduced into a device to place it in the form of granules;

(d) VF₂ and optionally comonomer are recovered in the separator and recycled into step (a).

According to one advantageous form of the invention, the fresh VF₂, the other portion being recycled, which is introduced into step (a) contains less than 5 ppm of oxygen, preferably less than 1 ppm and better still between 0.1 and 0.8 ppm.

2. Representative Drawings

NONE

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.